(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 29. August 2002 (29.08.2002)

**PCT** 

# (10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 02/066532 A1

- C08G 18/10, (51) Internationale Patentklassifikation7: C08J 9/14
- (22) Internationales Anmeldedatum:

(21) Internationales Aktenzeichen:

24. Januar 2002 (24.01.2002)

PCT/EP02/00727

- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:

DE
DE
DE
DE

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMIS-CHE INDUSTRIE GMBH [DE/DE]; Zielstattstr. 20, 81379 München (DE).
- (72) Erfinder: und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STANJEK, Volker

21, 81479 München (DE). [DE/DE]; Hofbrunnstr. SCHINDLER, Wolfram [DE/DE]; Bürger,eoster-Prenn-Str. 8, 82008 Unterhaching (DE). PACHALY, Bernd [DE/DE]; Utzenstr. 1, 84561 Mehring/Öd (DE). BAUER, Andreas [DE/DE]; Brudermühlstr. 50, 81371 München (DE).

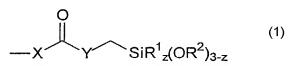
- (74) Anwälte: FRITZ, Helmut usw.; Wacker-Chemie GmbH, Zentralbereich PML, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, KR, PL, US.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

#### Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

- (54) Title: ISOCYANATE-FREE EXPANDABLE MIXTURES EXHIBITING A FAST HARDENING RATE
- (54) Bezeichnung: ISOCYANATFRIE SCHÄUMBARE MISCHUNGEN MIT HOHER HÄRTUNGSGESCHWINDIGKEIT



(57) Abstract: The invention relates to isocyanate-free expandable mixtures containing: (A) isocyanate-free, alkoxysilane-terminated prepolymers (A), which dispose of silane terminations of general formula (1), in which: X and Y represent an oxygen atom, an N-R<sup>3</sup> group or a sulfur atom; R1 represents an alkyl radical, alkenyl rad-

ical or aryl radical containing 1-10 carbon atoms; R2 represents an alkyl radical containing 1-2 carbon atoms or represents an oxaalkyl-alkyl radical containing, in total, 2-10 carbon atoms; R3 represents a hydrogen atom, an alkyl radical, cycloalkyl radical, alkenyl radical or an aryl radical containing 1-10 carbon atoms or represents a -CH2-SiR1z(OR2)3-z group, and; z is equal to 0 or 1, with the provision that at least one of both groups X or Y represents an NH function. The inventive isocyanate-free expandable mixtures also contain: (B) expanding agents.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind isocyanatfreie schäumbare Mischungen, enthalten (A) isocyanatfreie, alkoxysilanterminierte Prepolymere (A) welche über Silanterminierungen der allgemeinen Formel [1], verfügen, in der X und Y ein Sauerstoffatom, eine N-R<sup>3</sup>/Gruppe oder ein Schwefelatom, R<sup>1</sup> einen Alkyl-, Alkenyl- oder Arylrest mit 1-10 Kohlenstoffatomen, R<sup>2</sup> einen Alkylrest mit 1/2 Kohlenstoffatomen oder einen - Oxaalkyl-alkylrest mit insgesamt 2/10 Kohlenstoffatomen, R³ ein Wasserstoffatom, einen Alkyl-, Cycloalkyl, -Alkenyl- oder Arylrest mit 1/10 Kohlenstoffatomen oder eine -CH2/ SiR1z(OR2)1,3-z-Gruppe und, z die Werte 0 oder 1 bedeuten, mit der Massgabe, dass mindestens eine der beiden Gruppen X oder Y eine NH-Funktion darstellt und (B) Treibmittel.



# Isocyanatfreie schäumbare Mischungen mit hoher Härtungsgeschwindigkeit

Die Erfindung betrifft isocyanatfreie schäumbare Mischungen.

5

10

Spraybare Montageschäume dienen zum Ausfüllen von Hohlräumen vor allem im Baubereich. Hier werden sie u.a. zum Abdichten von Fugen, z.B. bei Fenstern und Türen eingesetzt, wobei sie als ausgezeichnet isolierende Materialien zu einer guten Wärmedämmung führen. Weitere Anwendungen sind beispielsweise die Isolierung von Rohrleitungen oder das Ausschäumen von

Hohlräumen in technischen Geräten.

Bei sämtlichen herkömmlichen Montageschäumen handelt es sich um sogenannte Polyurethanschäume (PU-Schäume), die im unvernetzten 15 Zustand aus Prepolymeren bestehen, die über eine hohe Konzentration an freien Isocyanatgruppen verfügen. Diese Isocyanatgruppen sind in der Lage, mit geeigneten Reaktionspartnern bereits bei Raumtemperatur Additionsreaktionen einzugehen, wodurch eine Aushärtung des 20 Sprayschaumes nach dem Auftrag erreicht wird. Die Schaumstruktur wird dabei durch das Einmengen eines leichtflüchtigen Treibmittels in das noch unvernetzte Rohmaterial und/oder durch Kohlendioxid erzeugt, wobei letzteres durch eine Reaktion von Isocyanaten mit Wasser 25 gebildet wird. Das Ausbringen des Schaumes geschieht in der Regel aus Druckdosen durch den Eigendruck des Treibmittels.

Als Reaktionspartner für die Isocyanate dienen Alkohole mit
zwei oder mehr OH-Gruppen - vor allem verzweigte und
unverzweigte Polyole - oder aber Wasser. Letzteres reagiert mit
Isocyanaten unter der bereits erwähnten Freisetzung von
Kohlendioxid zu primären Aminen, die sich dann direkt an eine
weitere, noch unverbrauchte Isocyanatgruppe addieren können. Es
entstehen Urethan- bzw. Harnstoffeinheiten, die auf Grund ihrer
hohen Polarität und ihrer Fähigkeit zur Ausbildung von
Wasserstoffbrückenbindungen im ausgehärteten Material

teilkristalline Substrukturen ausbilden können und so zu Schäumen mit hoher Härte, Druck- und Reißfestigkeit führen.

2

Als Treibmittel werden meist Gase verwendet, die bereits bei relativ geringem Druck kondensierbar sind und somit der Prepolymermischung in flüssigem Zustand beigemischt werden können, ohne daß die Spraydosen übermäßig hohen Drücken ausgesetzt werden müssen. Des weiteren enthalten die Prepolymerabmischungen weitere Additive wie z.B.

Schaumstabilisatoren, Emulgatoren, Flammschutzmittel, Weichmacher und Katalysatoren. Bei den letzteren handelt es sich meist um organische Zinn(IV)-Verbindungen oder tertiäre Amine. Geeignet sind hier aber beispielsweise auch Eisen(III)-Komplexe.

15

35

PU-Sprayschäume werden sowohl als sogenannte einkomponentige (1K-) als auch als zweikomponentige (2K-) Schäume hergestellt. Die 1K-Schäume härten dabei ausschließlich durch den Kontakt der isocyanathaltigen Prepolymermischung mit der Luftfeuchtigkeit aus. Durch das bei den 1K-Schäumen während der 20 Härtungsreaktion freigesetzte Kohlendioxid kann zudem die Schaumbildung unterstützt werden. 2K-Schäume enthalten eine Isocyanat- und eine Polyol-Komponente, die direkt vor dem Verschäumen gut miteinander vermischt werden müssen und durch die Reaktion des Polyols mit den Isocyanaten aushärten. Vorteil 25 der 2K-Systeme ist eine extrem kurze Aushärtdauer von z.T. nur wenigen Minuten bis zu einer vollständigen Härtung. Sie besitzen jedoch den Nachteil, daß sie eine kompliziertere Druckdose mit zwei Kammern benötigen und zudem in der Handhabung deutlich weniger komfortabel sind als die 1K-30 Systeme.

Die ausgehärteten PU-Schäume zeichnen sich vor allem durch ihre ausgezeichneten mechanischen und wärmedämmenden Eigenschaften aus. Des weiteren besitzen sie eine sehr gute Haftung auf den meisten Untergründen und sind unter trockenen und UV-geschützten Bedingungen von nahezu beliebiger Beständigkeit. Weitere Vorteile liegen in der toxikologischen Unbedenklichkeit

3

der ausgehärteten Schäume ab dem Zeitpunkt, an dem sämtliche Isocyanateinheiten quantitativ abreagiert sind, sowie in ihrer zügigen Aushärtung und ihrer leichten Handhabbarkeit. Auf Grund dieser Eigenschaften haben sich PU-Schäume in der Praxis sehr bewährt.

Allerdings besitzen die PU-Sprayschäume den kritischen Nachteil, daß die Isocyanatgruppen auf Grund ihrer hohen Reaktivität auch ausgesprochen reizende und toxische Wirkungen entfalten können. Auch stehen die Amine, die sich durch eine 10 Reaktion von monomeren Diisocyanaten mit einem Überschuß an Wasser bilden können, in vielen Fällen im Verdacht, krebserregend zu sein. Derartige monomere Diisocyanate sind in den meisten Sprayschaumabmischungen neben den isocyanatterminierten Prepolymeren ebenfalls enthalten. Daher 15 sind die unvernetzten Sprayschaummassen bis zur vollständigen Aushärtung toxikologisch nicht unbedenklich. Kritisch ist hier neben dem direkten Kontakt der Prepolymermischung mit der Haut vor allem auch eine mögliche Aerosolbildung während des Aufbringen des Schaumes oder das Verdampfen von 20 niedermolekularen Bestandteilen, z.B. von monomeren Isocyanaten. Dadurch besteht die Gefahr, daß toxikologisch bedenkliche Verbindungen über die Atemluft aufgenommen werden. Zudem besitzen Isocyanate ein erhebliches allergenes Potential 25 und können u.a. Asthmaanfälle auslösen. Verschärft werden diese Risiken noch durch die Tatsache, daß die PU-Sprayschäume oftmals nicht von geschulten und geübten Anwendern sondern von

30

35

5

Als Folge des von herkömmlichen PU-Schäumen ausgehenden Gefährdungspotentials und der damit verbundenen Kennzeichnungspflicht hat sich zusätzlich auch noch das Problem einer stark sinkenden Akzeptanz der entsprechenden Produkte beim Anwender ergeben. Zudem gelten ganz oder teilweise entleerte Spraydosen als Sondermüll und müssen entsprechend gekennzeichnet und in einigen Ländern wie z.B. Deutschland

sachqerechte Handhabung nicht immer vorausgesetzt werden kann.

Bastlern und Heimwerkern verwendet werden, so daß eine

4

sogar mittels eines kostenintensiven Recyclingsystems einer Wiederverwertung zugänglich gemacht werden.

Um diese Nachteile zu überwinden, wurden u.a. in DE-A-43 03 848

5 bereits Prepolymere für Sprayschäume beschrieben, die keine bzw. nur geringe Konzentrationen an monomeren Isocyanaten enthalten. Nachteilig an solchen Systemen ist jedoch die Tatsache, daß die Prepolymere noch immer über Isocyanatgruppen verfügen, so daß derartige PU-Sprayschäume unter

10 toxikologischen Gesichtspunkten zwar als günstiger als herkömmliche Schäume, nicht aber als unbedenklich zu bezeichnen sind. Auch werden die Akzeptanz- und Abfallprobleme durch derartige Schaumsysteme nicht gelöst.

Es wäre daher wünschenswert, wenn zur Herstellung von 15 Sprayschäumen Prepolymere zur Verfügung stehen würden, die nicht über Isocyanatgruppen vernetzen und somit toxikologisch unbedenklich sind. Allerdings sollten sich auch mit diesen Prepolymermischungen Sprayschäume herstellen lassen, die im ausgehärteten Zustand ähnlich gute Eigenschaften und vor allem 20 eine vergleichbare Härte aufweisen wie herkömmliche isocyanathaltige PU-Schäume. Außerdem müssen auch einkomponentige Sprayschaumsysteme möglich sein, die ausschließlich über den Kontakt mit der Luftfeuchtigkeit aushärten. Dabei sollten sie eine vergleichbar problemlose 25 Handhabbarkeit und Verarbeitbarkeit inklusive einer hohen Härtungsgeschwindigkeit auch bei niedriger Katalysatorkonzentration aufweisen. Letzteres ist vor allem deshalb wichtig, da die in der Regel als Katalysatoren eingesetzten zinnorganischen Verbindungen toxikologisch 30 ebenfalls bedenklich sind. Zudem enthalten Zinnkatalysatoren oftmals auch noch Spuren hochtoxischer Tributylzinnderivate. Von besonderem Vorteil wäre daher ein Prepolymer-System, welches derart günstige Härtungseigenschaften besitzt, daß auf einen Zinnkatalysator ganz verzichtet werden kann. 35

In der Literatur sind hier z.B. in US-A-6020389 kondensationsvernetzende Siliconschäume beschrieben, die

5

alkoxy-, acyloxy- oder oximoterminierte Siliconprepolymere enthalten. Derartige schäumbare Mischungen sind zwar prinzipiell zur Herstellung von 1K-Schäumen geeignet, die bei Raumtemperatur nur durch die Luftfeuchtigkeit aushärten.

5 Allerdings lassen sich derartige Systeme aus rein siliconhaltigen Prepolymeren nur zur Erzeugung von elastischen weichen bis halbharten Schäumen einsetzen. Zur Herstellung von harten, nicht spröden Montageschäumen sind sie nicht geeignet.

In der WO 00/04069 werden Prepolymerabmischungen mit 10 alkoxysilanterminierten Polyurethanprepolymeren zur Herstellung von harten Sprayschäumen beschrieben. Dabei handelt es sich um Polymere mit einem herkömmlichen Polyurethanrückgrat, welches durch eine Umsetzung von gängigen Diisocyanaten mit Polyolen gebildet werden kann. Wird bei diesem ersten Reaktionsschritt 15 ein entsprechender Überschuß an Diisocyanaten eingesetzt, so werden isocyanatterminierte Prepolymere erhalten. Diese können dann in einem zweiten Reaktionsschritt mit Aminopropyltrimethoxysilanderivaten zu den gewünschten alkoxysilanterminierten Polyurethanprepolymeren umgesetzt 20 werden. Diese Prepolymere können unter Einwirkung eines geeigneten Katalysators in Gegenwart von Wasser unter Methanolabspaltung miteinander kondensieren und dadurch aushärten. Das Wasser kann dabei als solches zugesetzt werden oder auch aus einem Kontakt mit der Luftfeuchtigkeit stammen. 25 Somit lassen sich mit einem solchen System sowohl 1K- als auch 2K-Schäume herstellen.

Die in WO 00/04069 beschriebenen alkoxysilanterminierten

Polyurethanprepolymere besitzen einen Spacer mit 2-10

Kohlenstoffatomen zwischen den Alkoxysilanterminierungen und einer benachbarten Urethan- oder Harnstoffeinheit. Nachteilig an diesem System ist die nur mäßige Reaktivität dieser silanterminierten Polyurethanprepolymere. Deshalb sind relativ hohe Konzentrationen eines Zinnkatalysators zur ausreichend schnellen Aushärtung erforderlich.

6

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, isocyanatfreie Prepolymerabmischungen zu Verfügung zu stellen, die zur Herstellung von schnellhärtenden Sprayschäumen geeignet sind.

5

10

20

Gegenstand der Erfindung sind isocyanatfreie schäumbare Mischungen, enthaltend

(A) isocyanatfreie, alkoxysilanterminierte Prepolymere (A) welche über Silanterminierungen der allgemeinen Formel [1],

$$\begin{array}{c}
O \\
-X \\
Y
\end{array} SiR^{1}_{z}(OR^{2})_{3-z}$$
[1]

verfügen, in der

15 X und Y ein Sauerstoffatom, eine N-R<sup>3</sup>-Gruppe oder ein Schwefelatom,

R<sup>1</sup> einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- oder Arylrest mit 110 Kohlenstoffatomen,

 $R^2$  einen Alkylrest mit 1-2 Kohlenstoffatomen oder einen  $\omega$ -Oxaalkyl-alkylrest mit insgesamt 2-10 Kohlenstoffatomen,

ein Wasserstoffatom, einen Alkyl-, Alkenyl- oder Arylrest mit 1-10 Kohlenstoffatomen oder eine  $-\mathrm{CH_2-SiR^1_Z}(\mathrm{OR^2})_{3-z}$ - Gruppe und,

z die Werte 0 oder 1 bedeuten,

25 mit der Maßgabe, daß mindestens eine der beiden Gruppen  ${\bf X}$  oder  ${\bf Y}$  eine NH-Funktion darstellt und

(B) Treibmittel.

In den isocyanatfreien, schäumbaren Mischungen werden
alkoxysilylterminierte Prepolymere eingesetzt, deren
vernetzbaren Alkoxysilylgruppen nur durch einen Methylspacer
von einer Urethan- oder Harnstoffeinheit getrennt sind.
Dadurch besitzen die Mischungen in Gegenwart von
Luftfeuchtigkeit extrem kurze Klebfreizeiten und können sogar
zinnfrei vernetzt werden.

7

Als Reste  $\mathbb{R}^1$  werden Methyl-, Ethyl- oder Phenylgruppen bevorzugt. Bei den Resten  $\mathbb{R}^2$  handelt es sich bevorzugt um Methylgruppen und als Reste  $\mathbb{R}^3$  werden Wasserstoff, Alkylreste mit 1-4 Kohlenstoffatomen, Cyclohexyl- und Phenylreste bevorzugt.

Die Hauptketten der Prepolymere (A) können verzweigt oder unverzweigt sein. Die mittleren Kettenlängen können beliebig entsprechend der jeweils gewünschten Eigenschaften, wie Viskosität der unvernetzten Mischung und Härte des fertigen Schaumes, angepaßt werden. Bei den Hauptketten kann es sich um Organopolysiloxane, z.B. Dimethylorganopolysiloxane, um Organosiloxan-Polyurethan-Copolymere oder auch um organische Ketten, z.B. Polyalkane, Polyether, Polyester, Polycarbonate, Polyurethane, Polyharnstoffe, Vinylacetatpolymere oder copolymere handeln. Selbstverständlich können auch beliebige Mischungen oder Kombinationen aus Prepolymeren mit verschiedenen Hauptketten eingesetzt werden. Dabei hat der Einsatz von Organopolysiloxanen oder Organosiloxan-Polyurethan-Copolymeren, gegebenenfalls in Kombination mit weiteren Prepolymeren mit organischen Hauptketten den Vorteil, daß die resultierenden Schäume über ein günstigeres Brandverhalten verfügen.

25

5

10

15

20

Besonders bevorzugt sind isocyanatfreie schäumbare Mischungen, enthaltend Prepolymere (A), die über Silanterminierungen der allgemeinen Formel [2]

$$-N \longrightarrow SiR^{1}_{z}(OR^{2})_{3-z}$$
 [2]

10

30

35

PCT/EP02/00727

verfügen, wobei  $\mathbb{R}^1$ ,  $\mathbb{R}^2$ , und  $\mathbf{z}$  die oben angegebenen Bedeutungen aufweisen.

Aus schäumbaren Mischungen, die Prepolymere (A) mit Silanterminierungen der allgemeinen Formel [2] enthalten, hergestellte Schäume zeichnen sich durch eine sehr gute Struktur aus – sowohl bei freier Verschäumung als auch beim Ausschäumen von Fugen. Zudem lassen sich Terminierungen der allgemeinen Formel [2] durch den Einsatz von sehr einfach und preisgünstig herstellbaren Edukten erzeugen.

Als Treibmittel (B) sind dieselben bereits bei relativ geringen Drücken kondensierbaren Gase geeignet, die auch zur Herstellung herkömmlicher isocyanathaltiger Sprayschäume verwendet werden.

Gängige Treibmittel sind beispielsweise Kohlenwasserstoffe mit jeweils 1-5, insbesondere 3-5 Kohlenstoffatomen, Fluorkohlenwasserstoffe mit 1-5 Kohlenstoffatomen oder Dimethylether sowie deren Mischungen.

20 Es können beispielsweise, bezogen auf 100 Gewichtsteile Prepolymer (A), bis zu 100 Gewichtsteile, vorzugsweise 1 bis 40 Gewichtsteile eines niedermolekularen Reaktivverdünners (C) mit einer Viskosität von höchstens 5 Pas bei 20°C, der mindestens eine  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkoxysilylgruppe pro Molekül aufweist, in der Mischung enthalten sein.

Als Reaktivverdünner (C) sind prinzipiell alle
niedermolekularen Verbindungen mit einer Viskosität von
vorzugsweise höchstens 5, insbesondere höchstens 2 Pas bei 20°C
geeignet, die über reaktiven Alkoxysilylgruppen verfügen, über
die sie während der Aushärtung des Schaumes mit in das
entstehende dreidimensionale Netzwerk eingebaut werden können.
Der Reaktivverdünner (C) dient vor allem zur Erniedrigung der
Viskosität von gegebenenfalls relativ hochviskosen
Prepolymermischungen. Er kann bereits während der Synthese der
Prepolymere (A) zugegeben werden und so auch das Auftreten von
gegebenenfalls hochviskosen und damit nur noch schwer zu

handhabenden Zwischenprodukten verhindern. Vorzugsweise verfügt

9

der Reaktivverdünner (C) über eine hinreichend hohe (Gewichts-) Dichte an vernetzbaren Alkoxysilylgruppen, so daß er während der Härtung in das entstehende Netzwerk eingebaut werden kann, ohne die Netzwerkdichte zu erniedrigen.

5

25

30

(C).

Bevorzugte Reaktivverdünner (C) sind die preisgünstigen Alkyltrimethoxysilane, wie Methyltrimethoxysilan sowie Vinyloder Phenyltrimethoxysilan, und deren Teilhydrolysate.

Die Prepolymere (A) besitzen eine so hohe Reaktivität, daß man 10 mit ihnen schäumbare 1-Komponentensysteme herstellen kann, die auch bei einem Zinnkatalysatorgehalt, beispielsweise mit Dibutylzinndilaurat, von <0,2 Gew.-%, bezogen auf das Prepolymer (A) Klebfreizeiten von maximal 5 min, insbesondere maximal 3, zum Teil sogar weniger als 1 min bei 20°C aufweisen. 15 Sogar zinnfreie Systeme sind mit den Prepolymeren (A) problemlos möglich. Werden - wie im Stand der Technik beschrieben - Zinnkatalysatorkonzentrationen von mehr als 1 Gew.-%, bezogen auf das Prepolymer (A) eingesetzt, so ist der resultierende Schaum nach dem Aufbringen bereits nach wenigen 20 Sekunden klebfrei. Vorzugsweise sind die schäumbaren Mischungen frei von schwermetallhaltigem Katalysator.

Neben kurzen Klebfreizeiten und der Verwendung von kleinen Katalysatorkonzentrationen und/oder der Verwendung von toxikologisch unbedenklichen zinnfreien Katalysatoren bietet die hohe Reaktivität der Prepolymere (A) einen weiteren wichtigen Vorteil: So reagieren die Prepolymere (A) mit der Luftfeuchtigkeit deutlich schneller als die als Reaktivverdünner (C) eingesetzten Alkyl-, Vinyl- oder Phenyltrimethoxysilane. Die herkömmlichen Prepolymeren reagieren nicht nennenswert schneller oder sogar langsamer mit der Luftfeuchtigkeit als die oben genannten Reaktivverdünner

Im Unterschied zu herkömmlichen schäumbaren, silanterminierten Prepolymeren können diese sehr preisgünstigen Verbindungen daher auch in größeren Mengen, insbesondere >1 Gew.-% bezogen auf das Propolymer (A) als Reaktivverdünner (C) in den

10

PCT/EP02/00727

vorliegenden schäumbaren Mischungen eingesetzt werden, ohne die Härtungsdauer bzw. die Klebfreizeiten deutlich zu verlängern.

Denn die Kondensation zweier Moleküle der oben aufgeführten Reaktivverdünner (C) oder auch die Kondensation eines Reaktivverdünnermoleküls mit einem Prepolymermolekül führt nicht zu einer nennenswerten Kettenverlängerung und somit auch nicht zu einer Erhöhung der Viskosität. Es kommt zu keiner Versteifung des Schaumes und somit auch zu keiner Fixierung der Schaumstruktur. Trotz allem werden durch diese 10 Kondensationsreaktionen bereits erhebliche Mengen an Wasser aus der Luftfeuchtigkeit verbraucht und entsprechende Methanolmengen freigesetzt. Somit führt die Gegenwart der oben aufgeführten Reaktivverdünner in Konzentrationen von ca. 1 Gew.-% beim Einsatz von herkömmlichen Prepolymeren bereits zu 15 einer deutlichen Verlangsamung der Schaumhärtung und zu deutlich längeren Klebfreizeiten. Durch noch höhere Konzentrationen der oben genannten Reaktivverdünner wird die Schaumhärtung weiter drastisch verlangsamt; z.T. treten trotz Zinnkatalysatorkonzentrationen von >1,5 Gew.-% Klebfreizeiten 20 von mehreren Stunden auf. In Folge dieser sehr deutlichen Verlangsamung der Schaumhärtung kommt es außerdem zu einer entsprechend langsamen Fixierung der Schaumstruktur, was oftmals zu einem - zumindest teilweisen - Zusammenbrechen des Schaumes vor dessen Aushärtung führt. Der Zusammenbruch der 25 Schaumstruktur wird zudem noch durch die - in Gegenwart des Reaktivverdünners (C) erhöhte - Methanolfreisetzung begünstigt, u.a. durch die damit verbundene Viskositätserniedrigung.

Oahingegen kondensieren die deutlich reaktiveren Prepolymere

(A) auch in Gegenwart eines oder mehrerer der oben genannten Reaktivverdünner (C) zunächst hauptsächlich miteinander.

Kondensationsreaktionen unter Beteiligung des reaktionsträgeren Reaktivverdünners (C) verlaufen deutlich langsamer. So bilden sich direkt zu Beginn der Schaumhärtung langkettige Polymere oder sogar lose Netzwerke, wodurch die Schaumstruktur stabilisiert wird. Als Folge bildet sich sehr schnell ein relativ weicher aber bereits klebfreier, schneidbarer und in

11

seiner Struktur beständiger Schaum. Erst beim Fortschreiten der Reaktion, d.h. bei der vollständigen Erhärtung des anfänglich noch weichen Schaumes, wird auch der Reaktivverdünner (C) vollständig in das immer engmaschiger werdende Netzwerk eingebaut.

Durch den somit möglichen Einsatz auch von höheren Konzentrationen von >1-5 Gew.-%, bezogen auf Prepolymer (A), eines oder mehrerer der oben aufgeführten preisgünstigen Reaktivverdünner (C) können die bekannten Probleme mit zu hohen Viskositäten der silanterminierten Prepolymere gelöst werden.

Bei der Herstellung der Prepolymere (A) wird vorzugsweise Silan eingesetzt, das ausgewählt wird aus Silanen der allgemeinen Formeln [3] und [4]

OCN 
$$SiR^{1}_{z}(OR^{2})_{3-z}$$
 [3]
$$Z SiR^{1}_{z}(OR^{2})_{3-z}$$
 [4]

wobei

10

15

25

30

z eine OH-, SH- oder eine NHR $^3$ -Gruppe bedeutet und  $\mathbb{R}^1$ ,  $\mathbb{R}^2$  und  $\mathbf{z}$  die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Beim Einsatz von Silan der allgemeinen Formel [3] wird dieses bevorzugt mit einem isocyanatreaktiven Prepolymer, d.h. mit einem OH-, SH- oder NHR<sup>3</sup>-terminierten Prepolymer umgesetzt oder aber mit einem entsprechend terminierten Precursor des Prepolymers. Letzterer wird dann in weiteren Reaktionsschritten zu dem fertigen Prepolymer umgesetzt. Beim Einsatz des Silans der allgemeinen Formel [4] wird dieses mit einem NCO-terminierten Prepolymer umgesetzt, oder aber mit einem NCO-Gruppen enthaltenden Precursor des Prepolymers. Letzterer wird dann in weiteren Reaktionsschritten zu dem fertigen Prepolymer umgesetzt.

12

Besonders bevorzugt ist der Einsatz des Silans der allgemeinen Formel [5],

$$\begin{array}{c|c}
H \\
N \\
Si(CH_3)_k(OCH_3)_{3-k}
\end{array}$$
[5]

5

in der

k die Werte 0 oder 1 bedeutet,
welches sich durch eine Reaktion aus Chlormethyltrimethoxysilan oder Chlormethyldimethoxymethylsilan mit
Anilin, d.h. aus sehr einfachen Edukten problemlos in nur einem
Reaktionsschritt herstellen läßt. Beim Einsatz dieses Silans
werden Prepolymere (A) mit Terminierungen entsprechend der
allgemeinen Formel [2] erhalten.

- Bevorzugte Edukte zur Herstellung der Prepolymere (A) sind neben den Silanen der allgemeinen Formeln [3] bis [5] OHterminierte Polyole und/oder hydroxyalkyl- oder aminoalkylterminierte Polysiloxane sowie Di- oder Polyisocyanate. Die Konzentrationen aller an sämtlichen

  Reaktionsschritten beteiligter Isocyanatgruppen und aller isocyanatreaktiver Gruppen sowie die Reaktionsbedingungen sind dabei so gewählt, daß im Laufe der Prepolymersynthese sämtliche Isocyanatgruppen abreagieren. Das fertige Prepolymer (A) ist somit isocyanatfrei. Des weiteren sind die

  Konzentrationsverhältnisse sowie die Reihenfolge der Reaktionsschritte bevorzugt so gewählt, daß sämtliche
- 30 Als Polyole für die Herstellung der Prepolymere (A) eignen sich besonders aromatische und aliphatische Polyesterpolyole und Polyetherpolyole, wie sie in der Literatur vielfach beschrieben sind. Prinzipiell können aber sämtliche polymeren, oligomeren oder auch monomeren Alkohole mit zwei oder mehr OH-Funktionen eingesetzt werden. Als hydroxyalkyl- oder aminoalkylterminierte

Kettenenden der Prepolymere (A) mit Alkoxysilylgruppen entsprechend der allgemeinen Formel [1] terminiert sind.

Polysiloxane werden bevorzugt Verbindungen der allgemeinen Formel [6]

$$Z-R^{5} - Si - O - Si - R^{5} - Z$$

$$R^{4} - R^{5} - Z$$

$$R^{5} - Z$$

$$R^{6} - Z$$

5

eingesetzt, in der

Biuret-triisocyanate

- R<sup>4</sup> einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Methylreste,
- eine verzweigte oder unverzweigte Kohlenwasserstoffkette
  mit 1-12 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Propylenkette und
  eine Zahl von 1 bis 2000, bevorzugt eine Zahl von 5 bis
  100 bedeuten und
  - Z die vorstehenden Bedeutungen aufweist.
- Beispiele für gebräuchliche Diisocyanate sind Diisocyanatodiphenylmethan (MDI), sowohl in Form von rohem oder technischem MDI als auch in Form reiner 4,4 bzw. 2,4 Isomeren oder deren Mischungen, Tolylendiisocyanat (TDI) in Form seiner verschiedenen Regioisomere, Diisocyanatonaphthalin (NDI),
  Isophorondiisocyanat (IPDI) oder auch von Hexamethylendiisocyanat (HDI). Beispiele für Polyisocyanate sind polymeres MDI (P-MDI), Triphenylmethantriisocanat oder
- Besitzen die fertigen Prepolymere (A) eine so hohe Viskosität, daß ein Reaktivverdünner (C) zur Viskositätserniedrigung eingesetzt werden muß, so wird dieser bevorzugt bereits während der Synthese der Prepolymere (A) zugegeben, um die Entstehung von hochviskosen und damit nur schwer zu handhabenden Produkten zu verhindern. Sind dabei auch nach der Zugabe des Reaktivverdünners noch zu irgendeinem Zeitpunkt freie Isocyanatgruppen in der Reaktionsmischung zugegen, so muß der Reaktivverdünner (C) unreaktiv gegenüber Isocyanaten sein.

Vorzugsweise ist der Reaktivverdünner (C) mit allen Edukten und Zwischenprodukten beliebig mischbar.

14

PCT/EP02/00727

In einer besonderen Ausführungsform wird das Prepolymer (AO)

5 hergestellt durch Addition eines Silans, der allgemeinen
Formel [3] an einen Alkohol (A2) mit mindestens zwei OHFunktionen pro Molekül, der aufgebaut ist aus verzweigten oder
unverzweigten gegebenenfalls mit Halogenatomen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>Alkyl-, -Alkoxy- oder -Acyloxyresten substituierten

10 Kohlenstoffketten, die gegebenenfalls unterbrochen sind durch
Gruppen, die ausgewählt werden aus Ether-, Carbonyl-,
Estergruppen, aromatischen und cycloaliphatischen Einheiten,
wobei der Alkohol (A2) keine Urethan- oder Harnstoffeinheiten
enthält.

15

So wurde gefunden, daß vor allem die Konzentration der Urethanund/oder Harnstoffeinheiten in den Prepolymeren und nur im untergeordnetem Maße die mittlere Molekülmasse für die Viskosität der alkoxysilanterminierten Prepolymere verantwortlich ist. Sämtliche bekannte Verfahren, bei denen 20 ausschließlich Polyurethanprepolymere, deren Kern aus Polyolen und Polyisocyanaten hergestellt worden ist und daher über entsprechend viele Urethaneinheiten verfügt, führen somit grundsätzlich zu sehr hochviskosen Produkten, sowie als Polyolkomponente entsprechend kurzkettige Verbindungen 25 eingesetzt werden. Andererseits ist in spraybaren Montageschäumen aber gerade der Einsatz von kurzkettigen Polymeren oder sogar von monomeren Verbindungen mit mindestens zwei Alkoxysilylgruppen wünschenswert. Denn nur so kann eine hinreichend hohe Konzentration an vernetzbaren Gruppen erreicht 30 werden, welche zum Aufbau einer hohen Netzwerkdichte und der damit verbunden hohen Schaumhärte während der Aushärtung notwendig ist. Diesbezüglich stellt der Einsatz der Prepolymere (AO), die erhältlich sind durch Einsatz der Alkohole (A2) und eines Silans der allgemeinen Formel [3], eine deutliche 35 Verbesserung gegenüber den bekannten Konzepten dar.

15

PCT/EP02/00727

Als Alkohole (A2) können beispielsweise sämtliche verzweigten und unverzweigten OH-terminierte Polyether- und Polyesterpolyole eingesetzt werden, wie sie auch bei der Herstellung von herkömmlichen isocyanathaltigen Sprayschäumen Verwendung finden. Hinsichtlich der Kettenlänge und des Verzweigungsgrades der Alkohole (A2) gibt es keinerlei Beschränkungen. Besonders geeignet sind verzweigte oder unverzweigte Polyole mit mittleren Molekülmassen (Zahlenmittel Mn) von 200-2000 g/mol, insbesondere 500 bis 1500. Aber auch weitere OH-terminierte Polymere, z.B. OH-terminierte Vinylacetatpolymere oder -copolymere kommen hier als Edukte in Frage. Des weiteren sind auch Polymere geeignet, die über freie OH-Funktionen in der Kette verfügen, gegebenenfalls zusätzlich zu den terminalen OH-Gruppen.

15

10

Neben den polymeren Alkoholen können auch sämtliche monomere Alkohole mit mindestens zwei OH-Funktionen bzw. Mischungen aus polymeren und monomeren Alkoholen als Alkohole (A2) eingesetzt werden. Als Beispiele wären hier Verbindungen wie

20 Ethylenglycol, Glycerin, die verschiedenen Propan-, Butan-, Pentan- oder Hexandiolisomeren, die verschiedenen Pentosen und Hexosen sowie deren Derivate oder auch Petaerythrotetraol zu nennen. Selbstverständlich können auch Mischungen aus verschiedenen polymeren und/oder monomeren Alkoholen (A2) eingesetzt werden.

Die schäumbaren Mischungen können dabei neben den unter Einsatz von Alkoholen (A2) und eines Silans entsprechend der Formel [3] hergestellten Prepolymeren (A) auch noch weitere

30 alkoxysilanterminierte Prepolymere enthalten. Dabei kann es sich auch um alkoxysilanterminierte Polyurethanprepolymere (U) handeln, die den Kern bzw. Rücken eines herkömmlichen Polyurethanprepolymers aufweisen, d.h. deren Kern durch die Reaktion eines Polyisocyanates mit einem Polyol gebildet worden ist. Derartige Kombinationen aus relativ hochviskosen Polyurethanprepolymeren mit den vergleichsweise niederviskosen unter Einsatz von Alkoholen (A2) hergestellten Prepolymeren (A)

besitzen den Vorteil, daß man die Viskosität der resultierenden

Mischung in weiten Bereichen und weitgehend unabhängig von der Konzentration an vernetzungsfähigen Alkoxysilylgruppen durch die Wahl geeigneter Mischungsverhältnisse genau auf den jeweiligen Bedarf hin einstellen kann.

16

5

10

Als Polyurethanprepolymere (U) sind in derartigen Mischungen prinzipiell alle isocyanatfreien alkoxysilanterminierten Polyurethanprepolymere geeignet. Sie lassen sich beispielsweise durch die oben beschriebenen Reaktionen der Silane der allgemeinen Formeln [3] oder [4] mit OH- bzw. NCO-terminierten Prepolymeren herstellen, welche in ihrem Molekülgerüst über Urethan- und/oder Harnstoffeinheiten verfügen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die alkoxysilanterminierten Prepolymere (AO), die keinen 15 Polyurethankern aufweisen, mit alkoxysilanterminierten Polyurethanprepolymeren (U) kombiniert, die sich durch eine Reaktion von isocyanatfunktionellen Alkoxysilanen mit OHfunktionellen Polyurethanprepolymeren herstellen lassen. Die Polyurethaneinheiten des OH-funktionellen 20 Polyurethanprepolymeren werden dabei bevorzugt durch Reaktion eines üblichen Polyisocyanates mit einem Polyol gebildet. Diese Ausführungform besitzt den Vorteil, daß sich die entsprechenden Mischungen der verschiedenen alkoxysilanterminierten Prepolymere besonders ökonomisch produzieren lassen. So kann 25 beispielsweise zunächst eine Mischung aus OH-terminierten Polyurethanprepolymeren und den Alkoholen (A2) erzeugt werden, die dann in nur einem Reaktionsschritt mit einer entsprechenden Menge eines isocyanatfunktionellen Alkoxysilans der allgemeinen Formel [3] umgesetzt wird. 30

Ein besonders bevorzugtes Herstellungsverfahren für eine derartige Mischung aus Prepolymeren (AO) ohne Polyurethankern mit alkoxysilanterminierten Polyurethanprepolymeren (U) mit Polyurethankern erfolgt durch folgende Verfahrenschritte: Alkohol (A2) wird mit einem Unterschuß eines Diisocyanates umgesetzt, wobei eine Mischung aus dem nicht umgesetzten Alkohol (A2) und OH-terminierten Polyurethanen mit

10

15

20

17

PCT/EP02/00727

verschiedenen Kettenlängen und Urethangruppengehalten erzeugt wird. In einem zweiten Reaktionsschritt wird diese Mischung dann mit einem isocyanatfunktionellen Alkoxysilan der allgemeinen Formel [3] zur Mischung aus Prepolymeren (AO) ohne Polyurethankern mit Polyurethanprepolymeren (U) umgesetzt. Über das Ausmaß des Unterschusses an Diisocyanat kann so das Verhältnis Prepolymer (AO) zu Prepolymer (U), respektive die Viskosität der resultierenden Prepolymermischung eingestellt werden, während man über die mittlere Molekülmasse der eingesetzten Alkohole (A2) den Gehalt an Alkoxysilylgruppen und damit Härte und Sprödigkeit des fertig vernetzten Schaumes regulieren kann. Die so hergestelltendie Polyurethanprepolymere (U) weisen Silanterminierungen der allgemeinen Formel [1] auf und sind deshalb, wie die Prepolymere (AO), auch Prepolymere

Die fertige Prepolymermischung, bestehend entweder ausschließlich aus den Prepolymeren (AO) oder aus einer Mischung enthaltend sowohl Prepolymere (AO) als auch alkoxysilanterminierte Polyurethanprepolymere (U) und/oder weitere alkoxysilanterminierte Prepolymere, weist bevorzugt eine Viskosität < 50 Pas bei 50 °C besonders bevorzugt eine Viskosität von < 25 Pas bei 50 °C auf.

Vorzugsweise weisen die weiteren Prepolymere, insbesondere die Polyurethanprepolymere (U) Silanterminierungen der allgemeinen Formel [1] auf und sind deshalb ebenfalls Prepolymere (A).

Die bei der Herstellung der Prepolymeren (A) auftretenden
Reaktion zwischen Isocyanatgruppen und isocyanatreaktiven
Gruppen werden bevorzugt durch einen Katalysator beschleunigt.
Bevorzugt werden dabei dieselben Katalysatoren eingesetzt, die
unten auch als Härtungskatalysatoren (D) für den Montageschaum
aufgeführt sind. Gegebenenfalls kann derselbe Katalysator bzw.

dieselbe Kombination mehrerer Katalysatoren, welche die
Prepolymerherstellung katalysiert, auch als Härtungskatalysator
(D) für die Schaumhärtung eingesetzt werden. In diesem Fall ist
der Härtungskatalysator (D) bereits in dem fertigen Prepolymer

18

PCT/EP02/00727

enthalten und braucht bei der Compoundierung der schäumbaren Mischung nicht mehr extra zugegeben werden.

Zur Erzielung einer schnellen Aushärtung des Schaumes bei 5 Raumtemperatur kann gegebenenfalls ein Härtungskatalysatoren (D) zugesetzt werden. Wie bereits erwähnt kommen hier u.a. die zu diesem Zwecke üblicherweise verwendeten organischen Zinnverbindungen, wie z.B. Dibutylzinndilaurat, Dioctylzinndilaurat, Dibutylzinndiacetylacetonat, Dibutylzinndiacetat oder Dibutylzinndioctoat etc., in Frage. 10 Des weiteren können auch Titanate, z.B. Titan(IV)isopropylat, Eisen(III) - Verbindungen, z.B. Eisen(III) - acetylacetonoat, oder auch Amine, z.B. Aminopropyltrimethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)aminopropyltrimethoxysilan, Triethylamin, Tributylamin, 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan, N,N-Bis-(N,N-dimethyl-2-aminoethyl)-15 methylamin, N, N-Dimethylcyclohexylamin, N, N-Dimethylphenlyamin, N-Ethylmorpholinin etc., eingesetzt werden. Aber auch zahlreiche weiter organische und anorganische Schwermetallverbindungen sowie organische und anorganische Lewissäuren oder -basen können hier eingesetzt werden. Zudem 20 kann die Vernetzungsgeschwindigkeit auch durch die Kombination verschiedener Katalysatoren bzw. von Katalysatoren mit verschiedenen Cokatalysatoren weiter gesteigert werden.

Die isocyanatfreien, schäumbaren Mischungen können des weiteren die üblichen Zusätze, wie beispielsweise Schaumstabilisatoren und Zellregulantien, Flammschutzmittel, Thixotropiermittel und/oder Weichmacher enthalten. Als Schaumstabilisatoren können vor allem die handelsüblichen durch Polyetherseitenketten modifizierten Siliconoligomeren eingesetzt werden. Als Flammschutzmittel eignen sich u.a. die bekannten phosphorhaltigen Verbindungen, vor allem Phosphate und Phosphonate, halogenierte und halogenfreie Phosphorsäureester sowie auch halogenierte Polyester und Polyole oder Chlorparaffine.

Die isocyanatfreien schäumbaren Mischungen können direkt als einkomponentige isocyanatfreie Sprayschäume eingesetzt werden.

19

Die Sprayschäume werden vorzugsweise in Druckbehältern, wie Druckdosen, aufbewahrt.

Alle vorstehenden Symbole der vorstehenden Formeln weisen ihre Bedeutungen jeweils unabhängig voneinander auf. In allen Formeln ist das Siliciumatom vierwertig.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung ohne diese zu beschränken. Soweit nicht anders angegeben sind alle Mengen- und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen, alle Drücke 0,10 MPa (abs.) und alle Temperaturen 20°C.

# Beispiel 1:

10

20

25

35

Herstellung von Isocyanatomethyltrimethoxysilan:

Ausgehend von Chlormethyltrimethoxysilan wird Methylcarbamatomethyltrimethoxysilan gemäß bekannter Verfahren (US 3,494,951) synthetisiert.

Dieses wird in ein Quartz-Pyrolyserohr, das mit Quarzwolle gefüllt ist, im Argon-Gasstrom eingepumpt. Die Temperatur im Pyrolyserohr beträgt zwischen 420 und 470 °C. Das Rohprodukt wird am Ende der beheizten Strecke mit Hilfe eines Kühlers auskondensiert und gesammelt. Die farblose Flüssigkeit wird durch Destillation unter reduziertem Druck gereinigt. Über Kopf geht bei ca. 88-90 °C (82 mbar) das gewünschte Produkt in über 99 %-iger Reinheit über, während im Sumpf das nicht umgesetzte Carbamat reisoliert werden kann. Dieses wird der Pyrolyse direkt wieder zugeführt.

Ausgehend von 56,9 g (273 mmol)

Methylcarbamatomethyltrimethoxysilan werden so 33,9 g

(191 mmol) des gewünschten Produkts Isocyanatomethyl
trimethoxysilan in einer Reinheit > 97 % enthalten. Dies
entspricht einer Ausbeute von 70 % d. Th.

## Beispiel 2:

Herstellung von N-Phenylaminomethyl-trimethoxysilan:

537 g (5,77 mol) Anilin werden in einem Laborreaktor komplett vorgelegt und anschließend mit Stickstoff inertisieren. Man heizt auf eine Temperatur von 115 °C auf und tropft 328 g (1,92 mol) Chlormethyl-trimethoxysilan über 1.5 h zu und rührt für weitere 30 Minuten bei 125 - 130 °C nach. Nach einer Zugabe von ca. 150 g des Silans fällt vermehrt Anilinhydrochlorid als Salz aus, jedoch bleibt die Suspension bis zum Dosierende gut rührbar.

Uberschüssig eingesetztes Anilin (ca. 180 g) wird bei gutem Vakuum (62 °C bei 7 mbar) entfernt. Anschließend gibt man bei ca. 50 °C 350 ml Toluol zu und rührt die Suspension für 30 min bei 10 °C um Anilinhydrochlorid vollständig zu kristallisieren. Dieses wird anschließend abfiltriert. Das Lösungsmittel Toluol wird im Teilvakuum bei 60 - 70 °C entfernt. Der Rückstand wird destillativ gereinigt (89-91°C bei 0,16 mbar)

Es wird eine Ausbeute von 331,2g, d.h. 75,9% der Theorie, erreicht bei einer Produktreinheit von ca. 96,5 %. Das Produkt enthält etwa 3,5 % N,N-bis-[trimethoxysilylmethyl]-phenylamin als Verunreinigung.

## Beispiel 3:

WO 02/066532

5

20

In einem 250 ml Reaktionsgefäß mit Rühr-, Kühl und
Heizmöglichkeiten werden 30 g (70,6 mmol) eines
Polypropylenglycols mit einer mittleren Molmasse von 425 g/mol
vorgelegt und durch 1-stündiges Erwärmen auf 100 C im
Membranpumpenvakuum entwässert. Anschließend wird auf ca. 50 °C
abgekühlt und bei dieser Temperatur werden unter Stickstoff
30 0,10 g Dibutylzinndilaurat und 24,6 g (141,2 mmol) Toluen-2,4diisocyanat (TDI) so zugegeben, daß die Temperatur dabei nicht
auf über 80 °C steigt. Nach Beendigung der Zugabe wird für 15
min bei 80 °C gerührt.

Man kühlt auf etwa 50 °C ab und gibt 5 ml Vinyltrimethoxysilan als Reaktivverdünner hinzu. Danach tropft man 32,1 g (141,2 mmol) N-Phenylaminomethyl-trimethoxysilan hinzu und rührt anschließend für 60 min bei 80 °C. In der resultierenden

21

PCT/EP02/00727

Prepolymermischung lassen sich IR-spektroskopisch keine Isocyanatgruppen mehr nachweisen. Man erhält eine klare, durchsichtige Prepolymermischung, die sich bei 50 °C mit einer Viskosität von 18,5 Pas problemlos gießen und weiterverarbeiten läßt.

## Beispiel 4:

5

25

50 g der Prepolymermischung aus Beispiel 3 werden mit 1,2 g Schaumstabilisator PC STAB EP 05 (Wacker Chemie GmbH, 10 Germany) und 1,5 g AMS 70 (Wacker Chemie GmbH, Germany) als Haftvermittler vermengt. Anschließend wird diese Mischung in ein Druckglas mit Ventil gefüllt und mit 12 ml 1,1,1,2-Tetrafluorethan (R 134) als Treibmittel beaufschlagt.

Beim Ausbringen dieser Mischung wird ein standfester, weißer Schaum erhalten, der nach ca. 1 min klebfrei wird. Die Zeit bis zur vollständigen Härtung beträgt ungefähr 6 h. Der ausgehärtete Schaum zeichnet sich durch eine hohe Härte aus und besitzt eine gute Porenstruktur, sowohl bei freier Verschäumung als auch beim Verschäumen in einer Fuge.

## Beispiel 5:

Es wird vorgegangen wie bei Beispiel 4. Jedoch werden der schäumbaren Mischung noch zusätzlich 0,75 g Dibutylzinndilaurat zugegeben. Die Klebfreizeit nach dem Aufbringen des Schaumes beträgt nur noch wenige Sekunden (<30 sec.). Struktur und Härte des vollständig ausgehärteten Schaumes bleiben unverändert.

## Beispiele 6

30 Es wird vorgegangen wie in Beispiel 3. Jedoch werden bei der Prepolymersynthese 0,10 g Eisen(III)-acetylacetonat anstelle von 0,10 g Dibutylzinndilaurat als Katalysator verwendet. Dies hat keinen erkennbaren Einfluß auf den Reaktionsverlauf. Es wird eine tief rote, durchsichtige Prepolymermischung erhalten, in der sich IR-spektroskopisch keine Isocyanatgruppen mehr nachweisen lassen. Sie besitzt bei 50 °C eine Viskosität von ca. 19 Pas und läßt sich somit problemlos gießen und weiterverarbeiten.

22

# Beispiel 7:

Es wird vorgegangen wie bei Beispiel 4. Es wird jedoch ausschließlich die Prepolymermischung aus Beispiel 6 eingesetzt. Beim Ausbringen der fertig compoundierten Mischung wird ein standfester, orange-gelber Schaum erhalten, der nach ca. 2 min klebfrei wird. Die Zeit bis zur vollständigen Härtung beträgt ungefähr 12 h. Die Struktur des vollständig ausgehärteten Schaumes bleibt unverändert, die Härte ist minimal geringer als in den Beispielen 4 und 5.

## Beispiele 8

Es wird vorgegangen wie in Beispiel 3. Jedoch wird bei der Prepolymersynthese ganz auf einen Katalysator verzichtet (kein Dibutylzinndilaurat). Dafür wird die Reaktionstemperatur bei beiden Reaktionsschritten von 80 auf 90 °C erhöht. Es wird eine klare, durchsichtige Prepolymermischung erhalten, in der sich IR-spektroskopisch keine Isocyanatgruppen mehr nachweisen lassen.

20

25

30

10

15

# Beispiel 7:

Es wird vorgegangen wie bei Beispiel 4. Es wird jedoch ausschließlich die Prepolymermischung aus Beispiel 8 eingesetzt. Beim Ausbringen der fertig compoundierten Mischung wird ein standfester, weißer Schaum erhalten, der trotz der Abwesenheit jeglicher metallhaltiger Katalysatoren nach ca. 2 min klebfrei wird. Die Zeit bis zur vollständigen Härtung beträgt ungefähr 12 h. Der vollständig ausgehärtete Schaum unterscheidet sich nicht von dem Schäumen aus den Beispielen 4 und 5. Schaumstruktur und -härte sind unverändert.

#### Beispiel 10:

Es wird vorgegangen wie in Beispiel 3. Jedoch werden 29,8 g (141,2 mmol) N-Phenylaminomethyl-methyldimethoxysilan als

funktionelles Silan entsprechend der Formel 4 - anstelle von

141,2 mmol N-Phenylaminomethyl-trimethoxysilan wie in Bsp. 3 
eingesetzt. Es wird eine klare, durchsichtige

Prepolymermischung erhalten, in der sich IR-spektroskopisch

PCT/EP02/00727

23

keine Isocyanatgruppen mehr nachweisen lassen. Sie besitzt bei 50 °C eine Viskosität von ca. 23 Pas und läßt sich somit problemlos gießen und weiterverarbeiten.

# 5 Beispiel 11:

Es wird vorgegangen wie bei Beispiel 4. Es wird jedoch ausschließlich die Prepolymermischung aus Beispiel 10 eingesetzt. Beim Ausbringen der fertig compoundierten Mischung wird ein standfester, weißer Schaum erhalten, der nach ca. 3 min klebfrei wird. Die Zeit bis zur vollständigen Härtung beträgt ungefähr 6 h. Der fertig ausgehärtete Schaum ist elastisch und halbhart. Er besitzt eine gute Porenstruktur, sowohl bei freier Verschäumung als auch beim Verschäumen in einer Fuge.

15

20

25

10

# Beispiel 12:

In einem 250 ml Reaktionsgefäß mit Rühr-, Kühl und Heizmöglichkeiten werden 28,6 g (110 mmol) eines Polypropylenglycerins mit der mittleren Molmasse von 260 g/mol und 8,1 g eines Polypropylenglycerins der mittleren Molmasse von 1500 g/mol vorgelegt und durch 1-stündiges Erwärmen auf 100 °C im Membranpumpenvakuum entwässert. Anschließend wird auf ca. 50 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur werden unter Stickstoff 0,10 g Dibutylzinndilaurat und 10,1 g (57,7 mmol) Toluen-2,4-diisocyanat (TDI) zugegen. Die Temperatur sollte dabei nicht auf über 80 °C steigen. Nach Beendigung der Zugabe rührt für weitere 15 min bei dieser Temperatur.

Zu dieser Mischung werden bei 50 °C unter Stickstoffatmosphäre

44,3 g (250 mmol) Isocyanatomethyl-trimethoxysilan gegeben,
wobei die Temperatur wiederum bei unter 60 °C bleiben sollte.

Anschließend rührt man für 60 min bei 80 °C. In der
resultierenden Prepolymermischung lassen sich IRspektroskopisch keine Isocyanatgruppen mehr nachweisen. Man
erhält eine klare, durchsichtige Mischung aus

PCT/EP02/00727

24

methoxysilanterminierten Prepolymeren, die sich bei 50 °C mit einer Viskosität von ca. 17 Pas problemlos gießen und weiterverarbeiten läßt.

# 5 Beispiel 13:

10

15

20

25

30

35

Es wird vorgegangen wie bei Beispiel 5. Es wird jedoch ausschließlich die Prepolymermischung aus Beispiel 12 eingesetzt. Beim Ausbringen der fertig compoundierten Mischung wird ein standfester, weißer Schaum erhalten, der bereits nach wenigen Sekunden (<30 sec) klebfrei wird. Die Zeit bis zur vollständigen Härtung beträgt ungefähr 4 h. Der fertig ausgehärtete Schaum besitzt eine hohe Härte. Bei freier Verschäumung besitzt er eine gute Porenstruktur, bei der Verschäumung in einer Fuge treten jedoch gelegentlich Risse sowie größere Hohlräume auf.

# Vergleichsbeispiel 1:

Es wird vorgegangen wie in Beispiel 3. Jedoch werden 36,1 g (141,2 mmol) N-Phenyl-3-aminopropyl-methyldimethoxysilan (Silquest Y 9669 der Fa. Crompton) - anstelle von 141,2 mmol N-Phenylaminomethyl-trimethoxysilan wie in Bsp. 3 - eingesetzt. Es wird eine klare, durchsichtige Prepolymermischung erhalten, in der sich IR-spektroskopisch keine Isocyanatgruppen mehr nachweisen lassen. Sie besitzt bei 50 C eine Viskosität von ca. 19 Pas und läßt sich somit problemlos gießen und weiterverarbeiten.

# Vergleichsbeispiel 2:

Es wird vorgegangen wie bei Beispiel 5. Es wird jedoch ausschließlich die Prepolymermischung aus dem Vergleichsbeispiel 1 eingesetzt. Beim Ausbringen der fertig compoundierten Mischung wird ein standfester, weißer Schaum erhalten. Die Klebfreizeit beträgt jedoch ca. 3 h anstelle von wenigen Sekunden wie in Beispiel 5. Die Zeit bis zur vollständigen Härtung beträgt mehrere Tage. Der fertig ausgehärtete Schaum zeichnet sich durch eine hohe Härte aus, besitzt jedoch vor allem in der Fuge eine deutlich schlechtere

25

Porenstruktur als der Schaum aus Beispiel 5. Z.T. treten große Blasen und Hohlräume auf.

## Vergleichsbeispiel 3:

5 Es wird vorgegangen wie in Beispiel 3. Jedoch werden 31,3 g (141,2 mmol) N-Ethyl-3-trimethoxysilyl-2-methylpropanamin (A-Link 15 der Fa. Crompton) - anstelle von 141,2 mmol N-Phenyl-aminomethyl-trimethoxysilan wie in Bsp. 3 - eingesetzt. Es wird eine klare, durchsichtige Prepolymermischung erhalten, in der sich IR-spektroskopisch keine Isocyanatgruppen mehr nachweisen lassen. Sie besitzt bei 50 C eine Viskosität von ca. 21 Pas und läßt sich somit problemlos gießen und weiterverarbeiten.

## Vergleichsbeispiel 4:

15 Es wird vorgegangen wie bei Beispiel 5. Es wird jedoch ausschließlich die Prepolymermischung aus dem Vergleichsbeispiel 3 eingesetzt. Beim Ausbringen der fertig compoundierten Mischung wird ein standfester, weißer Schaum erhalten. Die Klebfreizeit beträgt jedoch ca. 60 min anstelle von wenigen Sekunden wie in Beispiel 5. Die Zeit bis zur vollständigen Härtung beträgt mehrere Tage. Der fertig ausgehärtete Schaum zeichnet sich durch eine hohe Härte aus, besitzt jedoch vor allem in der Fuge eine deutlich schlechtere Porenstruktur als der Schaum aus Beispiel 5.

25

# Vergleichsbeispiel 5:

Es wird vorgegangen wie in Beispiel 12. Jedoch werden 51,3 g (250 mmol) γ-Isocyanatopropyl-trimethoxysilan (Silquest Y 5187 der Fa. Crompton) - anstelle von 250 mmol Isocyanatomethyl30 trimethoxysilan wie in Bsp. 12 - eingesetzt. Es wird eine klare, durchsichtige Prepolymermischung erhalten, in der sich IR-spektroskopisch keine Isocyanatgruppen mehr nachweisen lassen. Sie besitzt bei 50 C eine Viskosität von ca. 19 Pas und läßt sich somit problemlos gießen und weiterverarbeiten.

35

## Vergleichsbeispiel 6:

26

Es wird vorgegangen wie bei Beispiel 13. Es wird jedoch ausschließlich die Prepolymermischung aus dem Vergleichsbeispiel 5 eingesetzt. Beim Ausbringen der fertig compoundierten Mischung wird ein standfester, weißer Schaum erhalten. Die Klebfreizeit beträgt jedoch ca. 20 min anstelle von wenigen Sekunden wie in Beispiel 13. Die Zeit bis zur vollständigen Härtung beträgt ca. 2 Tage. Der fertig ausgehärtete Schaum zeichnet sich durch eine hohe Härte aus, der bei freier Verschäumung eine ähnlich gute Porenstruktur aufweist wie der Schaum aus Beispiel 13. Bei einer Verschäumung 10 in der Fuge jedoch konnte kein stabiler Schaum erhalten werden. So entstand beim Verschäumen in der Fuge nur eine oberflächliche 5-10 Millimeter dicke Schaumschicht. Der darunterliegende Schaum ist vor seiner Härtung vollständig 15 zusammengebrochen.

27

# Patentansprüche:

5

- 1. Isocyanatfreie schäumbare Mischungen, enthaltend
- (A) isocyanatfreie, alkoxysilanterminierte Prepolymere (A) welche über Silanterminierungen der allgemeinen Formel [1],

$$-X \longrightarrow SiR^{1}_{7}(OR^{2})_{3-7}$$
 [1]

10 verfügen, in der

- X und Y ein Sauerstoffatom, eine N-R<sup>3</sup>-Gruppe oder ein Schwefelatom,
- R<sup>1</sup> einen Alkyl-, Alkenyl- oder Arylrest mit 1-10 Kohlenstoffatomen,
- 15 R<sup>2</sup> einen Alkylrest mit 1-2 Kohlenstoffatomen oder einen Oxaalkyl-alkylrest mit insgesamt 2-10 Kohlenstoffatomen,
  - ein Wasserstoffatom, einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- oder Arylrest mit 1-10 Kohlenstoffatomen oder eine -CH<sub>2</sub>-  $SiR^{1}_{z}(OR^{2})_{3-z}$ -Gruppe und,
- 20 z die Werte 0 oder 1 bedeuten,
  mit der Maßgabe, daß mindestens eine der beiden Gruppen X
  oder Y eine NH-Funktion darstellt und
  - (B) Treibmittel.
- 25 2. Schäumbare Mischungen nach Anspruch 1, bei denen die Prepolymere (A) über Silanterminierungen der allgemeinen Formel [2]

$$-N \longrightarrow N \longrightarrow SiR^1_z(OR^2)_{3-z}$$
 [2]

20

30

PCT/EP02/00727

verfügen, wobei  $R^1$ ,  $R^2$ , und z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

28

- 3. Schäumbare Mischungen nach Anspruch 1 oder 2, bei denen das Treibmittel (B) ausgewählt wird aus Kohlenwasserstoffen und Fluorkohlenwasserstoffen mit jeweils 1-5 Kohlenstoffatomen und Dimethylether sowie deren Mischungen.
- 10 4. Schäumbare Mischungen nach Anspruch 1 bis 3, bei denen ein niedermolekularer Reaktivverdünner (C) mit einer Viskosität von höchstens 5 Pas bei 20°C, der mindestens eine  $C_1$  bis  $C_6$ -Alkoxysilylgruppe pro Molekül aufweist, in der Mischung enthalten ist.
- 5. Schäumbare Mischungen nach Anspruch 4, bei denen der Reaktivverdünner (C) ausgewählt wird aus Methyl-, Vinyl-, und Phenyltrimethoxysilan und deren Teilhydrolysaten in Konzentrationen >1% bezogen auf das Prepolymer (A).
  - 6. Schäumbare Mischungen nach Anspruch 1 bis 5, bei denen  $\mathbb{R}^1$  eine Methyl-, Ethyl- oder Phenylgruppe bedeutet.
- 7. Schäumbare Mischungen nach Anspruch 1 bis 6, bei denen  $\mathbb{R}^2$  eine Methylgruppe bedeutet.
  - 8. Schäumbare Mischungen nach Anspruch 1 bis 7, bei denen R<sup>3</sup> ein Wasserstoffatom, ein Alkylrest mit 1-4 Kohlenstoffatomen, Cyclohexyl- oder Phenylrest bedeutet.
  - 9. Schäumbare Mischungen nach Anspruch 1 bis 8, welche nach dem Schäumen Klebfreizeiten von maximal 5 min bei 20°C aufweisen.
- 35 10. Schäumbare Mischungen nach Anspruch 1 bis 9, welche frei von Zinnkatalysator sind.

5

29

PCT/EP02/00727

- 11. Schäumbare Mischungen nach Anspruch 1 bis 10, welche frei sind von schwermetallhaltigem Katalysator.
- 12. Schäumbare Mischungen nach Anspruch 1 bis 11, die ein Prepolymer (AO) enthalten, das herstellbar ist durch Addition von Silan der allgemeinen Formel [3]

 $OCN \longrightarrow SiR^{1}_{z}(OR^{2})_{3-z}$  [3]

- wobei R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und z die in Anspruch 1 angegebenen
  Bedeutungen besitzen,
  an einen Alkohol (A2) mit mindestens zwei OH-Funktionen
  pro Molekül, der aufgebaut ist aus verzweigten oder
  unverzweigten gegebenenfalls mit Halogenatomen, C<sub>1</sub>- bis

  C<sub>6</sub>-Alkyl-, -Alkoxy- oder -Acyloxyresten substituierten
  Kohlenstoffketten, die gegebenenfalls unterbrochen sind
  durch Gruppen, die ausgewählt werden aus Ether-, Carbonyl, Estergruppen, aromatischen und cycloaliphatischen
  Einheiten, wobei Alkohol (A2) keine Urethan- oder

  Harnstoffeinheiten enthält.
  - 13. Druckdose enthaltend eine schäumbare Mischung nach den Ansprüchen 1-12.

#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 02/00727

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 CO8G18/10 CO8J C08J9/14 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08G C08J Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. Α WO OO 04069 A (PAULS MATHIAS ; RATHOR AG 1 - 13(CH); SOMMER HEINRICH (CH)) 27 January 2000 (2000-01-27) cited in the application page 9, line 19 -page 9, line 24 claims 1,3,11 EP 0 931 800 A (WITCO CORP) 1 - 13Α 28 July 1999 (1999-07-28) paragraph '0029!; claims 1,6,9 EP 0 807 649 A (BAYER AG) Α 1 - 1319 November 1997 (1997-11-19) page 3, line 36 -page 4, line 28 claims 1,3,7,8 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex. Special categories of cited documents: "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention "E" earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means in the art. document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 13 May 2002 22/05/2002 Name and mailing address of the ISA Authorized officer European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016 Heidenhain, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

PCT/EP 02/00727

	tent document in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO	0004069	A	27-01-2000	DE AU WO EP	19831285 A1 5157799 A 0004069 A1 1098920 A1	20-01-2000 07-02-2000 27-01-2000 16-05-2001
EP	0931800	A	28-07-1999	US AU BR CN EP JP SG	5990257 A 1323199 A 9900123 A 1229804 A 0931800 A1 11279249 A 70148 A1	23-11-1999 12-08-1999 01-02-2000 29-09-1999 28-07-1999 12-10-1999 25-01-2000
EP	0807649	А	19-11-1997	DE BR CA CN CZ EP HU JP PL US	19619538 A1 9703158 A 2205106 A1 1170009 A 9701478 A3 0807649 A1 9700897 A2 10053637 A 319935 A1 5756751 A	20-11-1997 15-09-1998 15-11-1997 14-01-1998 17-12-1997 19-11-1997 28-05-1999 24-02-1998 24-11-1997 26-05-1998

#### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 02/00727

a. klassifizierung des anmeldungsgegenstandes IPK 7 C08G18/10 C08J9/14 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK **B. RECHERCHIERTE GEBIETE** Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole ) C08J IPK 7 C08G Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Betr. Anspruch Nr. Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Kategorie® 1 - 13WO 00 04069 A (PAULS MATHIAS ; RATHOR AG Α (CH): SOMMER HEINRICH (CH)) 27. Januar 2000 (2000-01-27) in der Anmeldung erwähnt Seite 9, Zeile 19 -Seite 9, Zeile 24 Ansprüche 1,3,11 1 - 13EP 0 931 800 A (WITCO CORP) Α 28. Juli 1999 (1999-07-28) Absatz '0029!; Ansprüche 1,6,9 1 - 13EP 0 807 649 A (BAYER AG) Α 19. November 1997 (1997-11-19) Seite 3, Zeile 36 -Seite 4, Zeile 28 Ansprüche 1,3,7,8 Siehe Anhang Patentfamilie Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "E" älleres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist \*& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Absendedatum des internationalen Recherchenberichts Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 22/05/2002 13. Mai 2002 Bevollmächtigter Bediensteter Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 Heidenhain, R

#### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT Angaben zu Veröffentrerfungen, die zur selben Patentiamilie gehören

mationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/00727

lm Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0004069	A	27-01-2000	DE AU WO EP	19831285 A1 5157799 A 0004069 A1 1098920 A1	20-01-2000 07-02-2000 27-01-2000 16-05-2001
EP 0931800	A	28-07-1999	US AU BR CN EP JP SG	5990257 A 1323199 A 9900123 A 1229804 A 0931800 A1 11279249 A 70148 A1	23-11-1999 12-08-1999 01-02-2000 29-09-1999 28-07-1999 12-10-1999 25-01-2000
EP 0807649	A	19-11-1997	DE BR CA CN CZ EP HU JP PL US	19619538 A1 9703158 A 2205106 A1 1170009 A 9701478 A3 0807649 A1 9700897 A2 10053637 A 319935 A1 5756751 A	20-11-1997 15-09-1998 15-11-1997 14-01-1998 17-12-1997 19-11-1997 28-05-1999 24-02-1998 24-11-1997 26-05-1998